DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010963453
WPI Acc No: 1996-460402/ **199646**
XRAM Acc No: C96-144276
XRPX Acc No: N96-388090

Recording medium for image forming using ink jet - comprises substrate with covering layer, which contains pigment, binder and cationic substance having specified surface activity, and which has under-gone glossing process giving excellent sharpness and high gloss

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 8230311	A	19960910	JP 9537910	A	19950227	199646	B

Priority Applications (No Type Date): JP 9537910 A 19950227
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8230311	A		11	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 8230311 A

Medium comprises a substrate bearing the covering layer, which comprises mainly pigment(s) and binder(s) and has undergone glossing procedure. The covering layer contains at least cationic substance having surface activity with mol.wt. of at most 1000 and high polymeric substance having mol.wt. of at least 2000.

Also claimed is the process for recording image, in which the ink contg. water soluble dye with an anionic gp. is affixed to the medium claimed above.

USE - The medium and process is useful for recording utilising ink-jet.

ADVANTAGE - The medium and process provides ink-jet recording to give the recorded image having high density, excellent sharpness and high gloss, with excellent durability against water without uneveness in solid area.

Dwg.0/0

Title Terms: RECORD; MEDIUM; IMAGE; FORMING; INK; JET; COMPRISE; SUBSTRATE; COVER; LAYER; CONTAIN; PIGMENT; BIND; CATION; SUBSTANCE; SPECIFIED; SURFACE; ACTIVE; GLOSS; PROCESS; SHARP; HIGH; GLOSS
Derwent Class: A89; G05; P73; P75; T04
International Patent Class (Main): B41M-005/00
International Patent Class (Additional): B32B-027/10; B32B-027/18; B32B-027/20; B41J-002/01; B41J-002/21; D21H-019/36
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; G05-F; G05-F03
Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02
Polymer Indexing (PS):
<01>
001 018; P0000; K9643 K9621
002 018; Q9999 Q8786 Q8775; ND01; K9416; K9574 K9483; K9676-R; B9999 B4706-R B4568; B9999 B5094 B4977 B4740; K9643 K9621; Q9999 Q7114-R; B9999 B4411 B4400 B4240; Q9999 Q6791
003 018; R02020 D00 D67 F21 H- Al 3A O- 6A; R01544 D00 F20 Al 3A O- 6A; R01694 D00 F20 O- 6A Si 4A; R01359 D00 F44 Mg 2A C- 4A O- 6A; A999 A102 A077
<02>
001 018; R01852-R G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599 G3623; S9999 S1581
002 018; Q9999 Q8786 Q8775; ND01; K9416; K9574 K9483; K9676-R; B9999

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平8－230311

(43)公開日　平成８年(1996)９月10日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/00			Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	
				Ｅ	
Ｂ３２Ｂ　27/10			Ｂ３２Ｂ　27/10		
27/18			27/18	Ｚ	
27/20			27/20	Ａ	

審査請求　未請求　請求項の数15　ＯＬ　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7－37910

(22)出願日　平成７年(1995)２月27日

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目30番２号

(72)発明者　廣瀬　みふね
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内

(72)発明者　坂木　守
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内

(74)代理人　弁理士　若林　忠

(54)【発明の名称】　記録媒体および画像形成方法

(57)【要約】

【構成】　顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を基材上に有しており、少なくとも被覆層に界面活性能を有する分子量１０００以下のカチオン性物質および分子量２０００以上の高分子物質を含む記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する。

【効果】　光学濃度が高く、高品位・高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、さらに、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した、銀塩写真に匹敵するだけの表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　基材上に、顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を有してなる記録媒体であって、少なくとも被覆層に界面活性能を有する分子量１０００以下のカチオン性物質および分子量２０００以上の高分子物質を含む記録媒体。

【請求項２】　表面の７５度鏡面光沢度が４５％以上である請求項１記載の記録媒体。

【請求項３】　前記光沢処理がキャスト法による処理である請求項１または２記載の記録媒体。

【請求項４】　前記高分子物質の分子量が２０００以上１００００以下である請求項１ないし３のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項５】　前記高分子物質が、カチオン性物質である請求項１ないし４のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項６】　前記顔料が、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物および塩基性炭酸マグネシウムから選択される請求項１ないし５のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項７】　前記基材が繊維物質および填料からなるシート材である請求項１ないし６のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項８】　前記カチオン性物質および前記高分子物質の合計成分量が、０．０５～７ｇ／m^2である請求項１ないし７のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項９】　前記カチオン性物質および前記高分子物質の成分量比が１００：１～１：１００である請求項１ないし８のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項１０】　請求項１ないし９のいずれかに記載の記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する画像形成方法。

【請求項１１】　前記インク付与を、インク小滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させて行う請求項１０記載の画像形成方法。

【請求項１２】　前記インクの吐出を熱エネルギーの作用によって行う請求項１１記載の画像形成方法。

【請求項１３】　前記インクが、さらにアニオン性化合物を含有する請求項１０ないし１２のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項１４】　インク吐出を、複数の吐出口から行う請求項１０ないし１３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項１５】　１つの吐出口から吐出されるインクは、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの４色のうちのいずれかである請求項１０ないし１４のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、記録媒体、特にインクジェット記録方法に用いる記録媒体およびその記録媒体

2

を使用する画像形成方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来、インクジェット記録方法を用いて画像を形成する記録媒体としては、特公平３－２６６６５号公報に記載されているように、基紙上に微粉シリカとポリビニルアルコールのような水溶性バインダーを含む塗工層を設けた記録紙や、特公平５－３６２３７号公報に記載されているように、合成紙等の不透明基材上に水溶性樹脂を主体とする皮膜を形成した光沢紙が用いられてきた。また、特開昭６３－２６５６８０号公報には、シリカとバインダーを主体とする塗工層をキャスト法により設けたインクジェット記録用のキャストコート紙が記載されている。

【０００３】近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、インクジェット用記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されるようになってきた。すなわち、（１）インクの吸収能力が高くインクの乾燥がはやいこと、（２）ドットの光学濃度が高くドット周辺がぼけないこと、（３）ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること、（４）ベタ印字部に濃淡ムラがなく、均一性に優れていること、（５）異色のインクが隣り合って印字されても、境界が鮮明であり、にじみを発生しないこと、さらには（６）画像の耐水性、耐光性等が良好であり、画像が長期保存に安定で変質しないことなどの特性が要求される。

【０００４】また、インクジェット記録方法を用いて、表面に高光沢を有する画像を形成することに対する要求もあり、表面光沢を有する記録シート（光沢紙）も必要とされている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】それに対して、特公平３－２６６６５号公報に記載のコート紙は、表面がマット調であって光沢がない。一方、特公平５－３６２３７号公報に記載の光沢紙は高光沢、高濃度の画像が形成可能である。しかしながら、表面が親水性の樹脂被膜であるために、表面に付着したインクの乾燥および定着が遅く、印字部がいつまでもべたついて、連続記録に支障がある。また、インクの吸収速度が遅いため、ベタ印字部に濃淡ムラを発生したり、インク受容層が水溶性であるために、画像の耐水性にかけるといった問題点がある。

【０００６】特開昭６３－２６５６８０号公報に記載のインクジェット用のキャストコート紙は、インクの乾燥、定着性の面では良好であるが、画像の耐水性、境界にじみ、ベタ部の均一性の面で問題がある。

【０００７】特に、表面光沢性を有する記録シートを用いた画像形成方法における顕著な問題である、ベタ均一性の不良、境界にじみの問題に関して、従来、記録シートの方から改良する試みは成されてきたが、実用上十分な記録シートは得られておらず、また、インクおよび記

録シートという２つの側面からのこれら問題に対する解決の検討は、ほとんどなされていなかった。

【０００８】そこで本発明の目的は、上記した諸要求特性をバランス良く同時に満足する記録媒体および画像形成方法を提供することにある。特に、濃度が高く、高解像度で、高光沢な記録画像を形成するのに適していて、しかも画像の耐水性が良好な記録媒体および画像形成方法を提供することにある。また、ベタ部の不均一といった問題を発生しないビクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した記録媒体および画像形成方法を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、顔料およびバインダーを主体とし表面に光沢処理が施された被覆層を有してなる記録媒体であって、少なくとも被覆層に界面活性能を有する分子量１０００以下のカチオン性物質および分子量２０００以上の高分子物質を含む記録媒体、ならびに上記の記録媒体に対し、少なくともアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを付与し、記録画像を形成する画像形成方法を提供する。

【００１０】

【作用】本発明者らは、インクジェット記録方法を用いる記録媒体であって銀塩写真に匹敵するような表面に高光沢を有するものについて検討を行う中で、前記の要求性能を満足する画像を形成するためには、以下の（ｉ）および（ｉｉ）の構成が必須であることを見いだし、本発明を完成するに至ったものである。

【００１１】（ｉ）顔料およびバインダーを主体として形成される表面を光沢処理した被覆層を基材上に設けること。

【００１２】（ｉｉ）少なくとも被覆層に分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質および分子量２０００以上の高分子物質を含むこと。

【００１３】上記の（ｉ）は、高画像濃度、高光沢度、高速インク定着、耐水性を達成するために必須の構成である。また、特公平５－３６２３７号公報のタイプの光沢紙と比較すると、記録媒体自体のインク吸収性が高いため、ベタ均一性、境界にじみ等の画像品位も、それによって向上する。それでもなお、記録密度が高くなると、画像品位の面で未だ不十分である。そこで、上記の（ｉｉ）は、画像の耐水性および画像品位、特にベタ均一性を向上させるために必須の構成である。

【００１４】本発明では、上述した界面活性能を有する分子量１０００以下のカチオン性物質と分子量２０００以上の高分子物質と記録液が記録紙上あるいは記録紙に浸透したところで混合することから、反応の第１段階として記録紙中に含まれている低分子カチオン性物質と記銀液に使用している色材がイオン的相互作用により会合を起こし、瞬間的に溶液相からの分離を起こす。

【００１５】次に、反応の第２段階として、上述した染

料と低分子カチオン性物質の会合体が記録紙中に含まれる分子量２０００以上の高分子物質により吸着されるために、会合で生じた染料の凝集体のサイズがさらに大きくなり，記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離した液体部分のみが記録紙中に浸透することになり、印字品位と定着性の両立が達成される。

【００１６】同時に、上述したようなメカニズムにより生成した低分子カチオンとアニオン性染料と分子量２０００以上の高分子物質とで形成される凝集体は、粘性が非常に大きくなり、液媒体の動きとともに移動することがないことから、前述したフルカラーの画像形成時のように隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても、互いに混じり合うようなことはなく，ブリーディングも起こさない。また、上記凝集体は、本質的に水不溶性であり、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。また、ポリマーの遮蔽効果により、形成された画像の耐光堅牢性も向上するという効果も有する。

【００１７】さらに、低分子カチオン性物質が界面活性能を有するため、インクが浸透しやすく、短時間に多量のインクを吸収でき、ベタ均一性が向上する。

【００１８】また、本発明で言う表面光沢性記録媒体とは、少なくとも一方の面の７５度鏡面光沢が４５％以上のものである。ここで言う７５度鏡面光沢とは、ＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づいて測定された値である。

【００１９】また、銀塩写真並みの表面光沢を有する画像を形成する場合には、７５度鏡面光沢は６５％以上であることが望ましく、さらに、２０度鏡面光沢が２０％以上であることが必要である。

【００２０】次に、好ましい実施態様の１例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

【００２１】本発明で使用する記録媒体は、基材および基材上に設けられた被覆層よりなることを第１の特徴としており、被覆層は主として顔料およびバインダーで構成される。

【００２２】顔料の例としては、シリカ、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、ならびにポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレートなどのプラスチックピグメントなどが挙げられる。高濃度、高解像度の画像を形成するには、上記のうち、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、塩基性炭酸マグネシウムの群の中の一つ以上を含むことが好ましい。

【００２３】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、アクリル樹脂、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性樹脂や、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体または共重合体等のアク

リル系重合体ラテックス、カルボキシル変性共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン－酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどを挙げることができ、これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２４】また本発明においては、さらに必要に応じて、被覆層が、メラミン樹脂、グリオキザール、イソシアネート等の架橋剤や、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防カビ剤、可塑剤などを含んでもよい。

【００２５】顔料とバインダーとの好ましい比率は、重量比で、１０／１～１／２の範囲内である。

【００２６】基材は、ＬＢＫＰ、ＮＢＫＰ等に代表される化学パルプ、サイズ剤、填料を主体とし、その他の抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙されたものが使用可能である。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロルヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン等が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックからなるフィルムもしくは板などを使用することができる。

【００２７】さらに、本発明の記録媒体は、被覆層および／または基材中に（ａ）分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質、および（ｂ）分子量２０００以上の高分子物質、を含むことを第２の特徴とする。

【００２８】上記の（ａ）および（ｂ）の条件の目的とするところは前述の通りであり、分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質とインクに含有されるアニオン性基を少なくとも含有する水溶性染料が、イオン的相互作用により会合体を形成する。この会合体形成反応速度はきわめて速い必要がある。

【００２９】このような成分（ａ）の分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質の具体的な例としては、１級，２級または３級アミン塩型化合物：具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩や酢酸塩等；第４級アンモニウム塩型の化合物：具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物：具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物：具体的には２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキサイド付加物：具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等、などがある。

【００３０】さらに、本発明の記録媒体においては、あるｐＨ領域においてカチオン性を有する両性界面活性剤が使用できる。具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤；Ｒ－ＮＨ－CH_2－CH_2－ＣＯＯＨ型化合物；ベタイン型化合物：具体的にはステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等がある。もちろんこれら両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下となるように記録紙のｐＨを調整するか、記録媒体上で記録液と混合した場合にその等電点以下となるようにｐＨを調整するかのいずれかの方法をとる必要がある．上記のような界面活性能をもつカチオン性物質は染料との反応も早く、ベタ均一性および画像のシャープネス向上に寄与する。

【００３１】以上、界面活性能のある低分子カチオン性物質の例を挙げたが、本発明で使用できる化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない．また（ｂ）の分子量２０００以上の高分子物質の目的については、やはり上述した通りであり、記録紙とインク液の反応の第２段階として、上述した染料と低分子カチオン性物質の会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズをさらに大きくし，記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、固液分離した液体部分のみを記録紙中に浸透させることで、印字品位と定着性の両立を達成することにある。

【００３２】（ｂ）の化合物の具体例としては、ノニオン性の水溶性高分子であるポリアクリルアマイド；ポリビニルピロリドン；水溶性セルロース：具体的にはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど；ポリビニルメチルエーテル；ポリビニルアセタール；ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されないことは言うまでもないことである。これらの高分子物質の分子量が２０００以上であれば、本発明を実施する際にその効果は十分であるが、より好適な高分子物質の分子量は、２０００～１００００である。分子量がその範囲である高分子物質を用いると、画像濃度が高くなり好ましい。

【００３３】また、上記高分子物質は、カチオン性高分子物質であることが好ましい。これらのカチオン性物質としては、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キト酸酢酸塩などを挙げることができる。また、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルア

7

ミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、メチルエチルアミノスチレンなどのカチオン性基を有するモノマーの単独または他のものとの共重合体、およびその四級化化合物等；側鎖に１～３級アミンないし４級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独または他のものとの共重合体等も使用可能である。

【００３４】また、前記のバインダー樹脂の一部をカチオン化してもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド４級塩との共重合体等を挙げることができる。ただし、これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。

【００３５】さらに、上述した高分子物質およびカチオン性の高分子物質は水溶性であることが望ましいが、ラテックスやエマルションのような分散体であってもかまわない。

【００３６】記録紙中に含有されるこれらの成分の量としては、０．０５～７ｇ／ｍ²が好適な範囲である。０．０５ｇ／ｍ²未満であると、耐水性が不十分であると同時に、ベタ均一性に対する改善効果が十分に得られない。７ｇ／ｍ²より多いと、耐光性が悪くなる可能性がある。さらに好ましい範囲は０．３～３ｇ／ｍ²であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適範囲を決定する必要がある。また、成分（ａ）および（ｂ）の比率は、重量比で１００：１～１：１００が好ましい。１００：１より成分（ａ）が多いと、耐水性が不十分になる恐れがあり、また１：１００より成分（ｂ）の量が多いと画像濃度が低く、ベタ均一性が悪くなる。成分（ａ）と（ｂ）の最も好ましい比率は、２：１～１：１０である。

【００３７】次に、前記記録媒体中に含まれるその他の成分について述べる。前記記録媒体に、前述した（ａ）および（ｂ）の成分の他に必要に応じて、ｐＨ調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【００３８】本発明で使用する記録媒体を作成するに当たっては、まず前記顔料、バインダー、（ａ）分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質、および（ｂ）分子量２０００以上の高分子物質を、必要により他の添加剤と共に、水、アルコールその他の適当な（有機）溶媒に溶解または分散して、被覆層形成用塗工液を調製する。被覆層は、基材上に前記の材料を用いて、１層もしくは２層以上設けられる。

【００３９】得られた被覆層形成用塗工液を、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコーター法、カーテンコーター法などにより基材表面に塗工する。複数の塗工層を設ける場合には、第１層を上記の方法で塗工し、常法により乾燥した後に、その第１層上に上記の塗工液を塗布する。塗工量は、乾燥重量で３～４ｇ／ｍ²の範囲が好ましい。

8

【００４０】本発明においては、このようにして被覆層形成用塗工液を基材表面に塗工した後、キャスト法によって仕上げる。

【００４１】キャスト法としては、例えば、鏡面を有する加熱仕上げ面に、湿潤塗工層を圧着して光沢仕上げを行うウェットキャスト法；湿潤塗工層を一旦乾燥した後、再湿潤により可塑化して、鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着し、光沢仕上げを行うリウェットキャスト法；湿潤塗工面をゲル状態にして鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着するゲルキャスト法などを用いることができる。記録媒体表面を光沢仕上げする方法は、キャスト法が最も好ましいが、その他の方式を用いてもよい。

【００４２】また、被覆層だけでなく、基材中に、上記（ａ）分子量１０００以下の界面活性能を有するカチオン性物質および（ｂ）分子量２０００以上の高分子物質を含有させても良い。それらを基材中にも含浸させることにより、耐水性が改善されて好適である。基材中に含有させる場合、基材に含侵させる方法や基材の表面に塗布する方法は、状況に応じて適宜選択する。

【００４３】次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【００４４】本発明の画像形成方法は、前述したような記録紙を用いる点で最も特徴的であるが、記録液としてアニオン性基を含有する水溶性染料を含有するものを用いることが好ましい。本発明で使用する記録インクは、このアニオン性基を含有する水溶性染料、水、水溶性有機溶剤およびその他の成分（例えば粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等）からなる。

【００４５】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス（ＣＯＬＯＵＲ　ＩＮＤＥＸ）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料および／または反応性染料であれば特に限定はない。また、カラーインデックスに記載されていないものであっても、スルホン基やカルボキシル基等のアニオン性基を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度がｐＨ依存性であるものも当然含まれる。このような水溶性染料の含有量は、液媒体成分の種類やインクに要求される特性等に基づいて決定されるが、従来のインクでは約０．１～２０重量％で使用されるのが一般的であり、本発明においてもこの割合と同様とすることが好ましい。

【００４６】記録液に使用する水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリ

9

コール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2，6－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、n－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N－メチル－2－ピロリドン、1，3－ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルスルホキシド等がある。

【0047】上記水溶性の有機溶剤の含有量について特に制限はないが、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは2～30重量%とする。この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等を添加してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である．また、記録液の好適な物性としては、25℃付近で以下のようなものである。まず、pHは3～12、表面張力は10～60dyn／cm、より好ましくは、10～40dyn／cm、粘度は1～30cpsである．また、さらに本発明を一層効果的に実施するために，インクに対して、これまで説明した成分の他にアニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の高分子物質を添加してもよい。さらに、前記両性界面活性剤を、その等電点以上のpHに調整して使用しても良い。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等の一般的なものが問題なく使用できる。また、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的にはポリアクリル酸ソーダや高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。

【0048】本発明の画像形成方法は一般的な記録方式に適用できるが、特にインクジェット記録方式に好適である。本発明の適用されるインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよいが、特に、特開昭54－59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式に対して有効に使用できる。

【0049】そのような本発明が適用されるインクジェット記録方法に好適なインクジェット記録装置の1例について以下に説明する。その装置の主要部であるヘッドの構成例を、図1、図2および図3に示す。

【0050】ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミックまたはプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図示したヘッドは1例であって、これに限定されるものではない）と接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17－1および17－2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

10

【0051】インク21は吐出オリフイス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0052】今、電極17－1および17－2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には、図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0053】なお、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA－B線での切断図である。

【0054】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドにより記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに63は、ブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61および吸収体63によって、インク吐出口面における水分、塵埃等の除去が行われる。

【0055】65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域およびその隣接

11

した領域の移動が可能となる。

【００５６】５１は記録媒体を挿入するための給紙部、５２は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって、記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するに連れて、排紙ローラ５３を介して排紙される。

【００５７】上記構成において、記録ヘッド６５が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部６４のキャップ６２は、記録ヘッド６５の移動経路から退避しているが、ブレード６１は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド６５の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ６２が記録ヘッド６５の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ６２は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【００５８】記録ヘッド６５がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ６２およびブレード６１は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド６５の吐出口面はワイピングされる。

【００５９】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のための記録領域を移動する間にも所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【００６０】既に述べたように、本発明は、特に、表面光沢に優れる記録画像をインクジェット記録方式を用いて形成するにあたり、記録の高速化、高密度化、カラー化に伴って発生するベタ部の濃淡ムラ、境界にじみの問題を解決することを主目的としている。従って、低速あるいは低密度の記録においては、このような問題はさほど顕著ではない。本発明が効果的であるインクジェット

12

記録方法は、少なくとも３ＫＨｚ以上の駆動周波数で各色インクの小滴を記録ヘッドのオリフイスから吐出させて記録を行うカラーインクジェット記録方法であり、少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを１色当たり２以上有し、同時に同色のインク滴を２滴以上吐出可能なインクジェット記録装置を用いた記録方法であって、さらに、各色のインク単色の最大記録密度が６ｎｌ／ｍｍ²以上であるインクジェット記録方法である。

【００６１】なお、本発明で言う最大記録密度とは、その記録システムを用いた場合の単位面積当たりに付着させ得る単色インク滴の最大のドット数に、吐出されるインク滴の体積を掛けたものである。

【００６２】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、文中、部または％とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【００６３】（媒体１および２の調製）原料パルプとしてＬＢＫＰ ９０部、ＮＢＫＰ １０部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０部、アルケニル無水コハク酸０．１部、カチオン化でんぷん０．２部を配合して、常法により坪量７２ｇ／ｍ²、ステキヒトサイズ度１０秒の記録原紙を抄造した。次に、下記組成の被覆層（１）形成用塗工液をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で１０ｇ／ｍ²となるように塗布した後、１００℃にて５分間乾燥し、被覆層（１）を形成した後、下記組成の被覆層（２）形成用塗工液をワイヤーバーを用いて、乾燥塗工量で５ｇ／ｍ²の割合で塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに１２０℃に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、記録媒体（媒体１および媒体２）を調製した。

被覆層（１）形成用塗工液組成

媒体１

・シリカ（ミズカシルＰ－７８Ｄ；水沢化学製）	１００部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７；クラレ製）	１５部
・カチオン性物質	
ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド（BTBAC；三洋化成製）	３部
・高分子物質	
アクリルアミド（サンフロックＮ－５００Ｐ；三洋化成製）	１０部
・水	８７２部

媒体２

・アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０；住友化学製）	５０部
・塩基性炭酸マグネシウム（徳山曹達製）	５０部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７；クラレ製）	１５部
・カチオン性物質	
塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製）	４部
・高分子物質	
モノアリルアミン／ジメチルアミン塩酸塩の共重合体（ＰＡＡ－Ｄ１１－ＨＣｌ；日東紡製）	６部
・水	９７５部

13　　14

被覆層（２）形成用塗工液組成
媒体１
・スチレンブタジエンラテックス（住友ノーガタック製）　５０部
・アイオノマー樹脂（ケミパールＳＡ－１００；三井石油化学製）　７部
・コロイダルシリカ（スノーテックス；日産化学製）　５０部
・ステアリン酸カルシウム　３部
・水　４９０部
媒体２
・エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂
（フローバックＱ１６０７９Ｎ；製鉄化学製）　７５部
・コロイダルシリカ（スノーテックス；日産化学製）　５０部
・ステアリン酸カルシウム　５部
・水　４７０部

（媒体３の調製）媒体１の場合と同様の方法で原紙を抄造した後、下記の成分を混合溶解して調製した溶液を、乾燥塗布量１．０ｇ／m^2となるように含浸せしめ、余分な水分を切って１２０℃のオーブンで１分間乾燥させた。この紙に、さらに、媒体１と同様に、下記組成の被＊

溶液組成
・カチオン性物質
塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製）　２部
・高分子物質
ポリアリルアミン塩酸塩（ＰＡＡ－ＨＣｌ－３Ｌ；日東紡製）　８部
・水　９０部
被覆層（１）形成用塗工液の組成
・アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０；住友化学製）　１００部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７；クラレ製）　１５部
・カチオン性物質
塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製）　４部
・高分子物質
ポリアリルアミン塩酸塩（ＰＡＡ－ＨＣｌ－３Ｌ；日東紡製）　１０部
・水　９７５部
被覆層（２）形成塗工液組成
・スチレンーブタジエンゴム（ＪＳＲ６６１９；日本合成ゴム製）　６５部
・コロイダルシリカ（スノーテックス；日産化学製）　５０部
・ステアリン酸鉛　３部
・水　４８２部

（媒体４の調製）下記の被覆層（１）形成用塗工液、被覆層（２）形成用塗工液を用いた以外は、媒体１と同様

＊覆層（１）を形成後、被覆層（２）形成用塗工液を塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに１２０℃に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、記録媒体（媒体３）を調製した。

に媒体４の調製を行った。

被覆層（１）形成用塗工液組成
・アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０；住友化学製）　１００部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７；クラレ製）　１５部
・カチオン性物質
塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製）　１２部
・高分子物質
ポリアミンスルホン（ＰＡＳ－９２；日東紡製）　４部
・水　８７２部
被覆層（２）形成用塗工液組成
・スチレンブタジエンラテックス（住友ノーガタック製）　５０部
・アイオノマー樹脂（ケミパールＳＡ－１００；三井石油化学製）　７部

15 16

・コロイダルシリカ（スノーテックス；日産化学製） ５０部
・ステアリン酸カルシウム ３部
・水 ４９０部

（媒体５の調製）媒体１の被覆層（２）用塗工液のスチレンブタジエンラテックスを低密度ポリエチレン樹脂（ケミパールＭ－２００；三井石油化学製）に代えて、媒体１と同様の方法で、下塗り層を形成後、上塗り層形成用塗料を塗布し、６０℃にて２０分間、従来公知の方法で乾燥した後に、８０℃に加熱したスーパーカレンダ＊ーにて処理して、記録媒体（媒体５）を調製した。

【００６４】（媒体６の調製）下記の塗工液をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で１０ｇ／ｍ²となるように塗布した後、６０℃にて２０分間、従来公知の方法で乾燥した後に、８０℃に加熱したスーパーカレンダーにて処理し、記録媒体（媒体６）を調製した。

塗工液組成

・微粉シリカ（ミズカシルＰ－７８Ｄ；水沢化学製） ６０部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７；クラレ製） １０部
・低密度ポリエチレン樹脂（ケミパールＭ－２００；三井石油化学製） １０部
・ポリアリルアミン（ＰＡＡ－１０Ｃ；日東紡績製） １６部
・塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製） ４部
・水 ９００部

（媒体７および８の調製）下記の組成の塗工液を、原紙上にアプリケーターにて乾燥固形分にて１０ｇ／ｍ²となるように塗布し、次いで、１０％ギ酸カルシウム水溶※※液で処理し、塗膜が湿潤状態にある間に、１００℃に加熱したステンレスロールに圧着し、乾燥して、表面に鏡面光沢を有する記録媒体（媒体７および８）を得た。

塗工液組成

媒体７

・微粉シリカ（ミズカシルＰ－７８Ｄ；水沢化学製） ６０部
・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７；クラレ製） １０部
・スチレンブタジエンラテックス（住友ノーガタック製） １０部
・ポリアリルアミン（ＰＡＡ－１０Ｃ；日東紡績製） １６部
・塩化ベンザルコニウム（Ｇ－５０；三洋化成製） ４部
・水 ９００部

媒体８

媒体７の場合の微粉シリカを、微粉アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０；住友化学製）に変更した組成。

（比較媒体の調製）以下の比較用媒体Ａ～Ｆを調製した。

【００６５】媒体Ａ

媒体１の下塗り層のみを設けたもの。 ★

塗工液組成

・ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－２１７；クラレ製） １００部
・水 ９００部

媒体Ｃ

カチオン性物質および高分子物質を除いた以外は、媒体２と同様の方法で媒体Ｃを調製した。

【００６７】媒体Ｄ

カチオン性物質を除いた以外は、媒体２と同様の方法で媒体Ｄを調製した。

【００６８】媒体Ｅ

高分子物質を除いた以外は、媒体２と同様の方法で媒体Ｅを調製した。

【００６９】媒体Ｆ

被覆層（１）のカチオン性物質および高分子物質を除いた以外は、媒体３と同様の方法で媒体Ｆを調製した。

★【００６６】媒体Ｂ

基材として、白色のポリエチレンテレフタレートフィルム（メリネックス；ＩＣＩ製）を用い、下記組成の塗工液を、乾燥塗工量が１０ｇ／ｍ²になるように基材上に塗布し、１００℃の温度で、３分間乾燥して媒体Ｂを形成した。

上記の本発明の記録媒体（媒体１～８）および比較用記録媒体（媒体Ａ～Ｆ）に対して、下記組成のインクを用いて、熱エネルギーによりインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置によってカラー記録を行った。

【００７０】インク組成

・染料 ４部
・グリセリン ６部
・チオジグリコール ６部
・尿素 ８部
・水 ７６部

染料

Ｙ ：Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー＃８６
Ｍ ：Ｃ．Ｉ．アシッドレッド＃２３

17

Ｃ　：Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー＃１９９
Ｂｋ：Ｃ．Ｉ．フードブラック＃２
得られたカラープリントサンプルについて以下の項目について評価を行った。

評価項目

（１）画像濃度

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック（Ｂｋ）の画像濃度を、マクベス濃度計ＲＤ－９１８を用いて評価した。

【００７１】（２）表面光沢度

ＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づいた媒体の白地部の７５度および２０度の鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。

【００７２】（３）耐水性

上記の記録装置を用いて印字した文字の上にスポイトで水を１滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画＊

18

＊像の流れを生じないが、文字太りを生じるものを○とし、特に、画像の流れを生じず、かつ文字の太りも発生しないものを◎とした。また、画像が流れてはいるが、文字の読み取れるものを△、文字の読み取れないものを×とした。

【００７３】（４）ベタ均一性

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物の２つの単色インクの混合色であるレッド、グリーン、ブルーそれぞれのベタ印字部において、濃淡ムラが認められないものを○、印字物と眼とを２５ｃｍ離した距離からの目視でも確認できるものを×、その中間のものを△とした。

【００７４】以上の評価の結果をまとめて、表１に示した。

【００７５】

【表１】

評価結果

媒体	画像濃度	光沢度(%)		耐水性	ベタ均一性	総合評価
		75度	20度			
1	1.45	76	26	○	○	○
2	1.48	78	29	○	○	○
3	1.47	79	30	◎	○	○
4	1.43	77	28	△	○	△
5	1.42	50	13	○	○	○
6	1.41	46	12	○	○	○
7	1.46	71	24	○	○	○
8	1.48	72	24	○	○	○
A	1.51	2	1	○	○	×
B	1.53	80	30	×	×	×
C	1.39	75	28	×	×	×
D	1.38	79	30	△	×	×
E	1.49	75	28	×	○	×
F	1.41	78	29	×	×	×

この表に示した結果から明らかな通り、本発明の記録媒体（媒体１～８）は全て、画像濃度、光沢度、耐水性およびベタ均一性を総合した総合評価において優れており、従来の記録媒体（比較用記録媒体：媒体Ａ～Ｆ）に比べて、優れていることがわかる。

【００７６】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、光学濃度が高く、高品位・高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、さらに、ベタ部の不均一といった問題を発生しないビクトリアルで高品位な画像を形成するのに適した、銀塩写真に匹敵するだけの表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図２】図１のヘッド部のＡ－Ｂ断面図である。

【図３】図１に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図４】インクジェット記録装置の１例を示す斜視図である。

【符号の説明】

１３　ヘッド
１４　溝
１５　発熱ヘッド
１６　保護膜

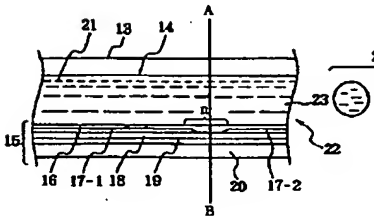
19

１７－１、１７－２	電極
１８	発熱抵抗体層
１９	蓄熱層
２０	基板
２１	インク
２２	オリフイス
２３	メニスカス
２４	記録小滴
２５	記録シート
２６	マルチ溝
２７	ガラス板

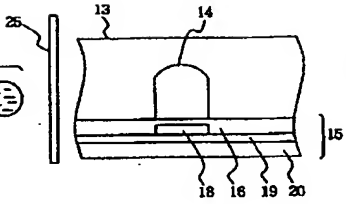
20

２８	発熱ヘッド
５１	給紙部
５２	紙送りローラ
５３	排紙ローラ
６１	ワイピング部材
６２	キャップ
６３	インク吸収体
６４	吐出回復部
６５	記録ヘッド
６６	キャリッジ
６７	ガイド軸

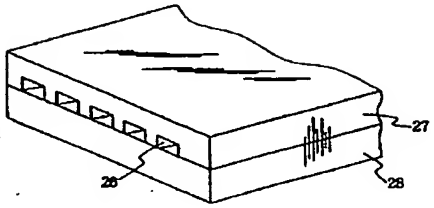
【図１】



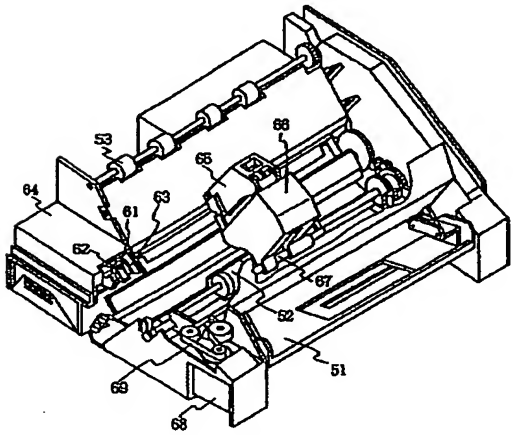
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.[6]		識別記号	庁内整理番号	FI			技術表示箇所
B41J	2/21			B41J	3/04	101A	
	2/01					101Y	
// D21H	19/36			D21H	1/22	A	